

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004334635

WPI Acc. No: 1985-161513/ 198527

XRAM Acc No: C85-070515

XRPX Acc No: N85-121743

**Toner compsn. fixed by heat roller - includes two polymers of different
mol. wt., as binding resin and crosslinking agent**

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60004946	A	19850111	JP 83113282	A	19830623	198527 B
JP 95013750	B2	19950215	JP 83113282	A	19830623	199511

Priority Applications (No Type Date): JP 83113282 A 19830623

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 60004946	A		8		
-------------	---	--	---	--	--

JP 95013750	B2		7	G03G-009/087	Based on patent JP 60004946
-------------	----	--	---	--------------	-----------------------------

Abstract (Basic): JP 60004946 A

Toner includes polymers A, B as binding resin, and the crosslinking agent as the starting substance. Ave. mol. wt. of polymers is higher for polymer B, the quantity of functional gps. with which polymers can be crosslinked, is also higher in polymer B, and MI value of the toner after the crosslinking, is 0.03-10 g/min.

In polymer reacting with crosslinking agent, carboxyl gp., carbonyl ether gp., thioether gp., amino gp. or amide gp. are desirable, partic. polymer including carboxyl gp.; has superior reactivity. As monomer including carboxyl gp.; acrylic acid, methacrylic acid, alpha-ethylacrylic acid, etc. are suitable. As crosslinking agent, decomposition-type metallic cpd. e.g. Na(+), Li(+), Cs(+), Be(2+), Mg(2+), Ca(2+), Al(3+), Sc(3+) etc. can be suitably used.

USE/ADVANTAGE - Fixing ability of toner at low temp. can be improved. Toner has good flowability and does not condense, so that the clear image without fog, is obtd.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—4946

⑪ Int. Cl.⁴
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号
7265—2H

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 熱ローラー定着用トナー

⑮ 特 願 昭58—113282

⑯ 出 願 昭58(1983)6月23日

⑰ 発 明 者 岡戸謙次
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

⑱ 発 明 者 三橋康夫
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

⑲ 発 明 者 村川和則

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

⑳ 発 明 者 内山正喜

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

㉑ 出 願 人 キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号

㉒ 代 理 人 弁理士 谷山輝雄 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

熱ローラー定着用トナー

2. 特許請求の範囲

少なくとも結着樹脂として重合体A、Bおよび架橋剤を出発物質として含有する熱ローラー定着用トナーにおいて、前記重合体の重量平均分子量が重合体A<重合体Bであり、前記重合体の架橋結合しうる官能基の量が、重合体A<重合体Bであり、なおかつ架橋後のトナーのMI値が0.03~10g/10minであることを特徴とする熱ローラー定着用トナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するためのトナーに関するものであり、特に熱ローラー定着に適したトナーに関するものである。

従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く、多

数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。

上述の最終工程であるトナー像を紙などのシートに定着する工程に関しては種々の方法や装置が開発されている。現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。

加熱ローラーによる圧着加熱方式はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行なうものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行なうことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら、上記方法では、熱ローラ

一表面とトナー像とが溶融状態で加圧下で接触するためトナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次の被定着シートにこれが再転移して所謂オフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。熱定着ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることが熱ローラー定着方式の必須条件の1つとされている。

特公昭51-23354号公報に記載されているように、このようなオフセット現象は低分子量樹脂を用いた場合に生じやすい。それゆえに同公報にも記載されているように架橋された樹脂を用いることによりオフセット現象を防止できないかと考えられるが、単に架橋度を高くしても、定着温度が高くなり、また磁性トナーの場合には定着温度が上昇し、耐オフセット性が悪くなるので問題が多い。

また、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えば、ローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムや弗素系樹脂などで形成し、さらにその表面にオフセット防

止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行なわれている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体が加熱により蒸発して使用者が不快臭を与えること及びオフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題点を有している。

それゆえ、オフセット防止用液体の供給によってオフセットを防止する方向は好ましくなく、むしろ定着温度領域の広い耐オフセット性の高いトナーの開発が望まれているのが現状である。また当然のことではあるが、トナーは定着特性以外にも耐プロッキング特性、現像特性、転写性、クリーニング性等において優れていることが必要であるが、従来のトナーは下記のような欠陥を一つ又はそれ以上有していた。すなわち加熱によって比較的低い温度で容易に溶融するトナーの多くは貯蔵中もしくは複写機内においてケークするか凝集

しやすい。多くのトナーは環境の湿度変化によって、その摩擦電気特性及び流動特性が不良になる。また多くのトナーでは、連続使用による繰り返しの現像によるトナー粒子とキャリアー粒子の衝突及びそれらと感光板表面との接触によるトナー、キャリアー粒子及び感光板の相互劣化によって、得られる画像の濃度が変化し、或いは背景濃度が増し、複写物の品質を低下させる。さらに多くのトナーでは、潜像を有する感光板表面へのトナーの付着量を増して、複写画像の濃度を増大させようとする、通常背景濃度が増し、いわゆるカブリ現象を生じる。従って、種々のトナー特性が優れており、且つ熱ローラー定着法に適しているトナーが望まれている。

それゆえ本発明の目的は上述したトナーの欠陥を克服した、優れた物理的及び化学的特性を有するトナーを提供することにある。

本発明の目的は低温定着性が良好で特に耐オフセット性の良好な熱ローラー定着用のトナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は、荷電性が良好でしかも使用中に常に安定した荷電性を示し、鮮明でカブリのない画像の得られる熱ローラー定着用のトナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は、流動性に優れ、凝集を起さず、耐衝撃性にも優れている熱ローラー定着用のトナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は、トナー保持部材或いは感光体表面への付着物の少ない熱ローラー定着用のトナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は、磁性現像剤とした場合には、良好で均一な磁性を示し、熱ローラー定着が可能な磁性トナーを提供するものである。

本発明の特徴とするところは、少なくとも結着樹脂として重合体A、Bおよび架橋剤を出発物質として含有する熱ローラー定着用トナーにおいて、前記重合体の重量平均分子量が重合体A<重合体Bであり、前記重合体の架橋結合しうる官能基の量が、重合体A<重合体Bであり、なおかつ、架橋後のトナーのMI値が0.03~10g/10mlnであ

る熱ローラー定着用トナーにある。

架橋結合しうる官能基(架橋性サイト)の量は、架橋性サイトに対応するモノマー(カルボン酸、アミン、イソシアネート等)の配合比で調節する。

ここで、重合体A、Bの重量平均分子量は、それぞれ $10^3 \sim 5 \times 10^5$ 、 $10^4 \sim 10^6$ であるのが好ましい。

ここで、重合体の重量平均分子量が重合体A<重合体Bであり、かつ前記重合体の架橋結合しうる官能基の量が重合体A<重合体Bであるのは下記の如き理由による。

すなわち、低分子量重合体Aを使用することにより低温定着性を向上させ、架橋性高分子量重合体Bを使用することにより、耐オフセット性を向上させることが可能になる。

本発明において、重量平均分子量 $10^3 \sim 5 \times 10^5$ の重合体(A)と $10^4 \sim 10^6$ の架橋性重合体(B)の混合重量比は $A/B = 5/1 \sim 1/2$ が好ましい。重合体Bに対し重合体Aが多すぎると、定着時のローラーへのオフセット、転写紙の剝離性が劣り、凝集性

が増す。反対に少ないと最低定着温度が上昇すると同時に、加熱時のフロー特性が劣り充分な定着がなされなくなる傾向があり、またトナーの製造時において粉砕性に難点に伴い乾式現像剤として好適な粒度に工業的に有効に粉砕することが困難となる傾向を示す。

本発明に係る熱ローラー定着用トナーは物理的及び化学的特性に優れており、また本トナーを使用することにより、定着ローラー表面にオフセット防止用液体を塗布しない場合にもオフセットを生じることなく、良好な熱ローラー定着を行なうことができるので、定着装置を簡素・軽量化でき、さらに、安定で非常に優れた現像特性を有しているので、複写機の安定性及び信頼性を著しく向上することが可能になる。

すなわち、本発明のトナーでは、バインダー樹脂が架橋剤と反応して、常温での機械的性質が改良され、耐衝撃性や強靱性に優れ、さらに、帯電特性も向上し、その結果、トナーとしての現像特性が改善される。さらに、本発明のトナーを熱ロ

ーラー定着器で定着すると、高温での耐オフセット性が著しく向上する。しかるに、定着温度は対応する未反応重合体でトナーを作成したときとほぼ同等の定着温度を示す。

上記のような定着特性は、トナーのメルトインデックスが $0.03 \sim 1.0 g/10 min$ (特に好ましくは $0.1 \sim 0.8 g/10 min$ 、)の範囲にあると(試験条件は温度 $125^\circ C$ 、荷重 $10 kg$ 、充てん量 $5 \sim 8 g$)、特に優れた定着特性を示す。ここでのメルトインデックスは日本工業規格の熱可塑性プラスチックの流れ試験方法JIS K7210記載の装置を用いて手動切り取り法で測定を行なう。

本発明では、架橋性重合体Bとして M_w が $10^4 \sim 10^6$ であり、さらに好ましくは重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)の値が4よりも大きい(好ましくは10よりも大きい)重合体を用いるのが好ましいが、これを用いることにより、架橋剤との反応によって所望の熔融粘度を持つ重合体を穏やかな反応によって容易に製造することができるので、所望の定着特性を有するトナーを安定

に生産することができるのである。

M_w が $10^4 \sim 10^6$ 、 $M_w/M_n < 4$ の重合体を用いると、架橋剤との反応によって所望の定着特性を有するトナーを得るためには、 M_w/M_n が4以上の重合体を用いる場合に比べて前記反応がより盛んに起るようには架橋剤の量や反応条件を設定する必要があり、このような条件下では、耐オフセット性を示す範囲で反応を過不足ない状態で停止することが非常に難しく、所望の定着特性を有するトナーを再現性良く、安定に生産することができない。

一方、 M_w が $10^4 \sim 10^6$ であり、かつ $M_w/M_n > 4$ の重合体を用いると、耐オフセット性をトナーに持たせるためには、重合体を架橋剤と軽度反応させて架橋すれば良く、穏やかな条件で反応を行うことができ、反応の制御が容易になり、定着特性の優れたトナーを安定に生産できる。さらに上記重合体を架橋剤との反応によって軽く架橋すると、分子量分布がよりいっそう広くなり、最低定着温度を低く抑えたままで、トナーに耐オフセット性を持たせることが可能になる。

M_w が $10^4 \sim 10^6$ であり、かつ $M_w/M_n > 4$ なる重合体を作成する方法としては、周知の溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の重合手段を用いて合成でき、分子量の異なる数値の樹脂を溶解または熔融状態で混合する方法、重合反応の途中で反応温度を変化させて作る方法、開始剤や連鎖移動剤等を調合することによって製造する方法及び単量体から重合体を形成するときにある程度の架橋を施して M_w/M_n と M_w とを大きくする方法等があるが、これらの製造法のうちでも、架橋の程度を低い範囲内に抑えて M_w/M_n を調整する方法が本発明に最も相応しい方法であり、それは重合反応系に多官能性の化合物を微量添加することによって達成される。

一方、バインダー用重合体を合成するプロセスとしては、溶液重合法が相応しい。なぜなら、乳化重合法や懸濁重合法では連続相である水に界面活性剤や分散安定剤等の添加剤を使用してモノマーを乳化或いは分散して重合し、さらに塩類等を加えて重合体を回収しているもので、得られた重合体は上記のような親水性の添加剤を含有している。

このような親水性の添加剤がトナー中に存在すると、高湿下でトナーが吸湿して比抵抗の減少を招くなどトナーの電気的性質に悪影響を与える場合が多い。また、塊状重合法では、重合度が大きくなるとゲル効果等の問題が生じ、重合反応の制御が非常に難しい。

一方、溶液重合法では、一般に疎水性の有機溶媒中で重合反応を行うので、親水性の添加剤を必要とせず、さらに溶媒の存在により重合反応の制御が比較的容易になる。しかしながら、溶液重合法では、架橋度を大きくした場合、溶媒に不溶なゲルを生じて、重合反応の制御や重合後の重合体の回収が困難になるといった問題点がある。したがって、上記のような問題点を生じない範囲内の架橋度を持つ重合体を溶液重合で合成し、さらに本発明に従って、溶液重合法によって作られた若干の架橋を持つ重合体と分解性の金属化合物とを製造工程中で反応させ、トナーの定着特性に相応しい熔融粘度を与える程度まで架橋度を大きくすることによって、前記した優れた特性を有する溶

液重合法で作られる重合体をより簡便に熱ローラ一定着用トナーに適用することが可能になる。

本発明において、 M_w/M_n の値はゲル・パーメーション・クロマトグラフィーによって測定した値から算出した。測定条件は、温度 25°C で溶媒としてテトラヒドロフランを毎分 1 ml の流速で流し、試料濃度 8 mg/ml のテトラヒドロフランの試料溶液を 0.5 ml 注入して測定する。なお、カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組合せるのが良く、例えば、waters社製の μ -styragel 500, 10^5 , 10^4 , 10^3 の組合せや昭和電工社製のshodex A-802, 803, 804, 805の組合せが良い。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製或いは東料ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 , 2.1×10^3 , 4×10^3 ,

1.75×10^4 , 5.1×10^4 , 1.1×10^5 , 3.9×10^5 , 8.6×10^5 , 2×10^6 , 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI (屈折率) 検出器を用いる。

さらに、架橋剤との反応によって架橋された重合体の中でも、ガラス転移温度が 50°C 以上にあるものが、現像器内でトナーの凝集や感光体表面等への密着等の問題を起さないもので優れており、特に 50°C から 80°C にガラス転移温度のあるものがより好ましい。なお、重合体のガラス転移温度は示差走査熱量計によって測定できる。

本発明の架橋剤と反応する重合体としては、一般にカルボキシル基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、アミド基などがあり、これらのうちでもカルボキシル基を含有する重合体が最も良好な反応性を示す。ビニル系重合体合成用のカルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びその

α -或いは β -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体などがあり、このようなモノマーを単独或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の重合体を作ることができる。重合体中に含まれるカルボキシル基含有モノマーの割合としては、0.1~30重量%が良好な結果を与え、0.5~20重量%の範囲にあると、特に好ましい結果が得られる。上記のようなカルボキシル基含有モノマーと共重合可能なモノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-クロルスチレンビニルナフタリン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸の置換体；例えば、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジメチルなどのよ

うな二重結合を有するジカルボン酸のジエステル誘導体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；例えば、ビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル、ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物および3個以上のビニル基を有する化合物を単独若しくは混合物として用いることができる。前述のように架橋された重合体のガラス転移点 T_g が50℃以上であるためには、未反応重合体のガラ

ス転移点 T_g が40℃以上にあるのが好ましい。

本発明で使用する架橋剤としては、低分子量フェノール樹脂のジあるいはポリメチロール誘導体、メラミン、ベンゾグアナミン、尿素のようなアミノ化合物にホルムアルデヒドを付加縮合させたアミノ樹脂、さらに金属化合物などがあるが、重合反応を制御する点から、金属化合物特に分解性の金属化合物が好ましい。

本発明で使用する分解性の金属化合物としては、次の金属イオンを含むものが使用でき、金属イオンとしては1価以上の原子価を有する金属のイオンがある。適当な1価金属イオンには Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Hg^+ 、 Cu^+ などがあり、適当な2価金属イオンは Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} などである。また、適当な3価の金属イオンには Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Y^{3+} などがある。上記のような金属イオン化合物のうちでも分解性のものほど、良好な結果を与える。これは分解性のものの方が、化合物中の金属イオンがより容易

に重合体中のカルボキシル基と結合しやすいものと推察される。この分解性金属化合物は、100℃以上の範囲（特に好ましくは100℃から400℃）に分解温度を有するものが良い。

本発明では、上記のような分解温度を有する金属化合物を分解温度以下の温度で反応せしめる。分解温度以上で反応すると、金属化合物が急激に分解し、カルボキシル基含有重合体と激しく反応するので、反応の制御が難しく、反応によって形成される架橋の程度が大きくなり過ぎ、定着温度の上昇を招くので好ましくない。しかるに、分解温度以下で金属化合物と重合体とを反応させると、金属化合物の一部が徐々に分解して行くので、反応が穏やかに進み、反応の制御が容易になり、所望の定着性能を有するトナーを安定に生産できる。

分解性の金属化合物でも有機金属系の化合物が重合体との相溶性や分散性に優れ、金属イオンによる架橋が重合体中でより均一に進むために、より優れた結果を与える。さらに上記のような分解性の有機金属化合物のうちでも、特に、気化性や

昇華性に富む有機化合物を配位子や対イオンとして含有するものが有用である、金属イオンと配位や対イオンを形成する有機化合物のうちで上記のような性質を有するものとしては、例えば、サリチル酸、サリチルアミド、サリチルアミン、サリチルアルデヒド、サリチロサリチル酸、ジタ-シヤリブチルサリチル酸などのサリチル酸及びその誘導体、例えば、アセチルアセトン、プロピオンアセトンなどのβ-ジケトン類、などがある。

本発明においては、重合体と分解性の金属化合物とを反応せしめる温度は分解性の金属化合物の分解温度よりも低い(好ましくは50℃以上)ので、分解性の金属化合物の大部分は前記重合体と反応しない。それゆえ、本発明のトナー中に含有せしめる分解性の金属化合物の量は、過剰に必要であり、また、それは化合物の種類によって異なるものであるが概ね、未反応の金属化合物も含めて、重合体100重量部に対して0.01~20重量部含まれていることが好ましく、0.1~10重量部を用いると、特に優れた結果が得られる。

単量重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体，スチレン-ビニルトルエン共重合体，スチレン-ビニルナフタリン共重合体，スチレン-アクリル酸エステル共重合体，スチレン-メタクリル酸エステル共重合体，スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体，スチレン-アクリロニトリル共重合体，スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体，スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体，スチレン-ビニルメチルケトン共重合体，スチレン-ブタジエン共重合体，スチレン-イソブレン共重合体，スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリエチレン，ポリプロピレン，ポリ塩化ビニル，フェノール樹脂，天然樹脂変性フェノール樹脂，天然樹脂変性マレイン酸樹脂，アクリル酸エステル樹脂，メタクリル酸エステル樹脂，ポリ酢酸ビニール，シリコーン樹脂，ポリエステル樹脂，ポリウレタン，ポリアミド樹脂，フラン樹脂，エポキシ樹脂，キシレン樹脂，ポリビニルブチラール，テルペン樹脂，クロロインデン樹脂，石油系樹脂，

本発明でのビニル系重合体と金属化合物との反応は、上記のような金属化合物を反応性の重合体とともにロールミルで混練するときに反応させる方法や、反応性の重合体の熱キシレン溶液中に金属化合物を加えて反応させる方法などがある。反応後の後処理工程を考慮に入れると、熔融混練法による反応が本発明に最も相応しい。その反応によって先に重合体反応物を作製してバインダーとした後に、他のトナー材料と共にトナーを作製しても良いし、上記反応自体をトナー製造工程中のトナー材料の加熱混練時に行なわせても良い。

また、本発明のトナーは上記のような重合体を主要樹脂成分とするものであり、必要に応じて他の重合体，樹脂類を混合して使用することができる。混合して使用できる他の樹脂類としては、モノマー成分としてカルボキシ基を含有しないモノマーからなるビニル系重合体及びモノマー成分としてビニルモノマーを含有しないもの、例えば、ポリスチレン，ポリ-p-クロルスチレン，ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の

などが使用できる。

特に、140℃における熔融粘度が $10 \sim 10^6$ cpsのエチレン系オレフィン単重合体もしくはエチレン系オレフィン共重合体をトナー中に0.1~10重量% (より好ましくは0.2~5重量%) 添加することにより、顔料や磁性微粒子のトナーに対する分散性，相溶性が改善され、感光体表面，クリーニング部材，等に対する悪影響が少なくなった。ここでエチレン系オレフィン単重合体もしくはエチレン系オレフィン共重合体として適用するものには、ポリエチレン，ポリプロピレン，エチレン-プロピレン共重合体，エチレン-酢酸ビニル共重合体，エチレン-エチルアクリレート共重合体，などがあり、上記共重合体においてはオレフィンモノマーを50モル%~100モル% (より好ましくは60モル%~100モル%) 含んでいるものが好ましい。

なお、熔融粘度の測定はBrookfield法を用いここではB型粘度計に少量サンプルアダプターを取付けたものを用いた。

本発明のトナーにおいては、任意の適当な顔料や染料が着色剤として使用される。例えば、カーボンブラック、鉄黒、フタロシアニンブルー、群青、キナクリドン、ベンジジンイエローなど公知の染料がある。

さらに本発明のトナーを磁性トナーとする場合には、着色剤としての役割も兼ねて良いが、強磁性元素及びこれらを含む合金、化合物であるマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金や化合物、その他の強磁性合金など従来より磁性材料として知られている磁性粉を含有せしめても良い、又荷電制御、凝集防止などの目的のために、カーボンブラック、ニグロシン、金属錯塩、コロイド状シリカ粉末、フッ素系樹脂粉末などを添加せしめても良い。

本発明のトナーは種々の現像法に適用できる。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3,909,258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-

31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42141号公報、同55-18656号公報などに記載された方法、フアーブラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション法などがある。

本発明に係るトナーを使用して紙などの被定着シート上に形成したトナー像は、その表面にオフセット防止用液体を供給しない定着ローラーを使用した場合にもトナーのオフセット現象を発生することなく熱ローラーで定着を行なうことができる。定着ローラーとしては、その表面を例えばテフロン（デュポン社製）、フルオン（ICI社製）及びケルーF（3M社製）などのフッ素系樹脂或いはシリコンゴム、シリコン樹脂で形成した平滑な面を有するものや場合によっては金属表面を有するものが使用できる。

以下に分解性の金属化合物に対して反応性を有せるビニル系の重合体Bの製造例を示す。

I トルエン40重量部を三ツロフラスコに入れ、さらにステレン75重量部、アクリル酸ブチ

ル20重量部、マレイン酸（重合後の架橋性サイトに対応するモノマー）5重量部、ジビニルベンゼン0.5重量部とを加え、気相を窒素ガスで置換した後80℃に保ち、トルエン10重量部に過酸化ベンゾイル0.3重量部を溶解したものを30分かけて窒素ガスで置換した滴下ロートを用いて滴下し、さらに8時間80℃で攪拌した。次いで過酸化ベンゾイル0.3重量部を含むトルエン溶液5重量部を滴下し、さらに90℃に昇温して、その温度に3時間保ち重合を完結した。冷却後大量のメタノール中で重合体を沈殿させ、沈殿物を浮別後、60℃で乾燥し回収した。この重合体の M_w/M_n は2.2で、 M_w は158,000であった。

II モノマーとしてステレン70重量部、メタクリル酸メチル20重量部、メタクリル酸（重合後の架橋性サイトに対応するモノマー）10重量部、ジビニルベンゼン0.6重量部を用いることを除いては例Iと同様に行った。この重合体の M_w/M_n は1.8で、 M_w は112,000であった。

III モノマーとしてステレン70重量部、メタ

クリル酸ブチル10重量部、マレイン酸モノブチル（重合後の架橋性サイトに対応するモノマー）20重量部、ジビニルベンゼン0.5重量部を用いることを除いては例Iと同様に行った。この重合体の M_w/M_n は1.5で M_w は84,000であった。

~~以下実施例により本発明を説明する。~~

IV モノマーとして、ステレン75重量部、メタクリル酸ブチル25重量部、重合後の架橋性サイトに対応するモノマーメタクリル酸0.3部を用いることを除いては例Iと同様に行った。

この重合体の M_w/M_n は3.5で、 M_w は32,000であった。

~~以下実施例により本発明を説明する。~~
実施例1

重量平均分子量20,000のステレン-アクリル酸ブチル共重合体（共重合比70:30、架橋結合しうる官能基を持たない）60重量部と例Iで合成した重合体40重量部、金属化合物として、ジ-タ-シヤリ-ブチルサリチル酸の亜鉛錯塩5重量部、磁性粉（平均粒径0.3 μ の Fe_3O_4 ）60重量部、140℃における熔融粘度が4300CPSの

ポリエチレン 2 重量部をロールミルを用いて 150℃ の温度で 30 分混練した。冷却後、エアージェット型の粉碎機で微粉碎し、さらに風力分級機により 5 ~ 20 μ の粒子を選別してトナーとした。このときの M I 値は 1.44 g/10min であった。このトナー 100 重量部に疎水性のコロイダルシリカを 0.5 重量部外添し、現像剤とした。

上記現像剤を市販複写機 NP-400RE (キャノン製) に適用した。上記現像剤の定着温度は 140℃ でありオフセット現象は定着温度である 140℃ から 210℃ まで認められなかった。

さらに、定着ローラの温度を 160℃ に設定して連続 5 万枚の耐久テストを行ったが、トナー補給時も含めて画像濃度の高い、カブリのない良好な画像が得られた。また、5 万枚後も定着ローラへのオフセット現象はなく、感光体ドラム表面、クリーニングブレード、現像スリーブ等に傷及びトナーの融着、現像器内での凝集等問題は発生しなかった。

実施例 2

重量平均分子量 35,000 のスチレン-メタクリル酸メチル共重合体 (共重合比 72:25、架橋結合しうる官能基を持たない) 65 重量部と例 2 で合成した重合体 35 重量部、金属化合物としてアセチルアセトン鉄 (Ⅲ) を使用する以外は実施例 1 と同様にして現像剤を作成した。トナーの M I 値は 2.1 g/10min であった。

上記現像剤を実施例 1 と同様にして評価したところ 140℃ で定着し、140℃ ~ 200℃ 以上でもオフセットを生じなかった。また耐久性も優れていた。

実施例 3

重量平均分子量 50,000 のスチレン-メタクリル酸ブチル共重合体 (架橋結合しうる官能基を持たない) 75 重量部と例 3 で合成した重合体 35 重量部、金属化合物としてサリチル酸のクロムⅣ塩 2 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様にして現像剤を作成した。トナーの M I 値は 2.1 g/10min であった。

上記現像剤を実施例 1 と同様にして評価したと

比較例 1

金属化合物を使用しない以外は実施例 1 と同様に行ったところ、このときのトナーの M I 値は 12.4 g/10min であった。定着温度は 140℃ で実施例 1 の現像剤と同じであったが、温度の上昇と共にオフセット現象が激しくなり、180℃ で定着ローラ表面にはっきりとした画像の跡が認められるまでになった。

さらに、実施例 1 と同様にして連続複写耐久をしたところ 1000 枚程度で画像上にオフセット物が再転写した跡が現われはじめ、2000 枚で中止した。

比較例 2


樹脂として例 1 で合成した重合体 100 重量部のみを使用する以外は実施例 1 と同様に行ったところ、トナーの M I 値は 0.02 g/10min であった。画像としては良好であったが、最低定着温度が 170℃ と上昇しており、定着性が不十分で実用上満足のものではなかった。


ころ 150℃ で定着し、150℃ ~ 210℃ 以上でもオフセットを生じなかった。また耐久性も優れていた。


実施例 4

製造例 4 で合成した重合体 70 重量部と製造例 1 で合成した重合体 30 重量部を使用する以外は実施例 1 と同様にして現像剤を作成した。トナーの M I 値は 4.4 であった。

上記トナーを実施例 1 と同様にして評価したところ実施例 1 と同様の結果が得られた。

代理人 谷 山 邦 雄 

本 多 小 平 

岸 田 正 行 

新 部 興 治 